

**Appts. for extraction of solids with compressed gas**

**Patent number:** DE4416785  
**Publication date:** 1995-11-16  
**Inventor:** KANNERT GUENTHER DR (DE)  
**Applicant:** KANNERT GUENTHER DR (DE)  
**Classification:**  
- international: B01D11/00; C10C3/08; C23G3/00; A23L1/00; A23L1/015; A23F5/20; A24B15/24; D06F43/00; C11D7/50; D06L1/00; A61K35/78  
- european: A23F5/20E; A23L1/015C; A23L1/025B; B01D11/02B; C10C3/08; C11D11/00B10; C23G5/00  
**Application number:** DE19944416785 19940509  
**Priority number(s):** DE19944416785 19940509

Report a data error here

**Abstract of DE4416785**

Appts. for continuous or discontinuous extraction of solids with compressed gases comprises a pressurised reactor equipped with one or more ultrasonic oscillators. Also claimed is a process for extraction of solids with sub- or supercritical compressed gases for the enrichment of components contained in the solids or for removal of undesirable components from the solids, characterised in that the compressed gas is agitated by ultrasonic oscillations. Also claimed are processes using the above appts., where (a) the compressed gas in the reactor is in a supercritical stage; (b) the compressed gas in the reactor is in a subcritical state; or (c) the fluid phase is recovered in a cyclic process. Also claimed is the use of the above appts. for the enrichment of soluble components from solids or removal of undesirable soluble solid components; for degreasing and cleaning metal, stone, ceramic, glass, plastics and/or wood materials; for stain removal and cleaning of textiles; for treating of building materials; for sepg. organics from minerals in asphalt; for removing or recovering soluble substances from wood, foodstuffs, consumables, plants, plant parts or plant prods.; for extraction of petroleum prods. or for extraction of medicinal substances.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 16 785 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 16 785.7  
㉑ Anmeldetag: 9. 5. 94  
㉒ Offenlegungstag: 16. 11. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 11/00**  
C 10 C 3/08  
C 23 G 3/00  
A 23 L 1/00  
A 23 L 1/015  
A 23 F 5/20  
A 24 B 15/24  
D 06 F 43/00  
C 11 D 7/50  
D 06 L 1/00  
A 61 K 35/78

DE 44 16 785 A 1

㉔ Anmelder:  
Kannert, Günther, Dr., 14059 Berlin, DE

㉕ Erfinder:  
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Vorrichtung und Verfahren zur Extraktion von Feststoffen mit verdichteten Gasen

㉗ Verdichtete Gase als Ersatz für organische Lösemittel haben sich erst in wenigen speziellen Bereichen bewährt. Sollen komplexe Gemische, Stoffe mit unterschiedlicher Polarität und geringer Löslichkeit oder größere Mengenteile löslicher Stoffe in einem Feststoff extrahiert werden, ist ein erhöhter Aufwand notwendig, der diese Technik unattraktiv macht. Der Lösevorgang wird im statischen Verfahren nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit vorangetrieben. Durch zusätzliches Einwirken von Ultraschallwellen werden auf das verdichtete Gas Schwingungen induziert, die einem hochfrequenten Schütteln gleichkommen und den Vorgang beschleunigen. Bei der Kreisprozeßextraktion von Asphaltproben gelingt die Trennung des organischen Vielstoffgemisches vom Mineralstoffanteil problemlos.

DE 44 16 785 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09.95 508 046/259

4/38

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung beschreibt den in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstand d. h. eine Extraktionsvorrichtung und ein Verfahren zur Extraktion von unpolaren bis mittelpolaren organischen Verbindungen aus verschiedenen Matrices. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung können Lösevorgänge beschleunigt werden, bei denen verdichtete Gase anstelle sonst üblicher Halogenkohlenwasserstoffe wie CKW, FCKW oder Aliphaten, Aromaten u. a. zum Einsatz kommen.

Die Extraktion mit verdichteten und überkritischen Gasen wird schon seit längerem vor allem im Bereich der Genußmittelveredelung (Kaffee-Entkoffeinierung, Tabakextraktion) angewandt. Im Bereich der Spurenanalytik gab es erst in den letzten vier Jahren Geräteentwicklungen, die die Extraktion mit verdichteten, hier speziell überkritischen Gasen (Supercritical Fluid Extraction, SFE) als Anreicherungsmethode interessant werden ließen. In allen diesen Fällen geht es dabei um die Extraktion von Spurenbestandteilen aus einer oberflächenintensiven festen Matrix.

Bei den bekannten Extraktionsverfahren mit verdichteten Gasen unterscheidet man die dynamische und die statische Extraktion. Bei der dynamischen Extraktion fließt das über- oder unterkritische Fluid durch die zu behandelnde Matrix, löst die löslichen Anteile und wird anschließend in einer Vorlage verdampft, so daß die höhersiedenden Anteile dort zurückbleiben und angereichert werden. Bei der statischen Extraktion wird die zu behandelnde Matrix über eine empirisch zu ermittelnde Zeit mit dem Fluid durchsetzt ("eingeweicht"). Durch mehrfache Wiederholung (diskontinuierlicher Prozeß) wird die Extraktion vervollständigt.

Die Verwendung verdichteter Gase, speziell die Verwendung von Kohlendioxid, kann in vielen Fällen eine umweltfreundliche Alternative zu Anwendungen sein, bei denen bisher CKW, FCKW, Aromaten, Aliphaten (Benzin) u. a. eingesetzt wird. Die Wirkung beruht auf dem relativ guten Löseverhalten und der gleichzeitig günstigen Durchdringungsgeschwindigkeit der verdichteten Gase.

Ein Nachteil der bestehenden Methoden liegt in der apparativen Technik, die das Arbeiten unter hohem Druck nur in dafür geeigneten Druckreaktoren (Autoklaven) zuläßt, und damit gleichzeitig ein mechanisches Durchmischen, z. B. durch ein Rührwerk sehr aufwendig machen würde.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere, bisher ineffektiv oder unzugänglich scheinende Anwendungen zu ermöglichen und damit eine nicht nur umweltfreundliche, sondern auch ungefährliche, kostengünstige und vor allem auch effektive Alternative anzubieten, die gerade für schwerlösliche und größere Mengen zu lösender Stoffe zur Geltung kommen sollte. Durch die vorliegende Erfindung wird diese Aufgabe gelöst.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Ziele einerseits durch Kombination mit der Ultraschalltechnik und andererseits durch eine gleichzeitige Kreisprozeßführung erreicht. Die Einwirkung von Ultraschall auf verdichtete Gase wie Ethan, Ethen, Propan, Propen, Trifluormethan, Distickstoffmonoxid, Schwefelhexafluorid oder Kohlendioxid im überkritischen Zustand und statischen Betrieb bewirkt eine vollständige Durchmischung und schnelle Sättigung der auszuwaschenden Komponenten infolge der durch Ultraschall induzierten Bewegung. Nach Überleiten in einen Sammler und durch Temperatur- oder Drucksenkung unter den jeweils kritischen Punkt liegt das Fluid wieder in zwei Phasen (flüssig/gasförmig) im Gleichgewicht vor. Aus diesem Gleichgewicht kann das Gas in reiner Form durch Verdampfen abdestilliert und zurückgewonnen werden und steht damit für einen weiteren Extraktionsschritt zur Verfügung.

Auch im dynamischen Betrieb wird durch Ultraschallschwingungen ein schnelleres Auflösen der zu extrahierenden Stoffe in dem verdichteten Gas erzwungen.

Mit dem vorliegenden Verfahren und der beschriebenen Vorrichtung werden die Nachteile der statischen und der dynamischen Prozeßführung überwunden, die in beiden Fällen in der nur langsamen Gleichgewichtseinstellung (bis zur Sättigung) zu sehen sind. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäße Kombination der Extraktion mit verdichteten Gasen, hier bevorzugt Kohlendioxid, mit der Ultraschalltechnik die Extraktion auch absolut großer Mengen selbst schwachlöslicher Stoffe ermöglicht. Es ergeben sich daraus alle Vorteile, die ein Verzicht auf entweder brennbare oder gesundheits- und umweltgefährdende Lösemittel mit sich bringen. Zudem reduzieren sich die mittelbaren und unmittelbaren Kosten für nun ermöglichte weitere Anwendungen erheblich.

Die beigefügte Zeichnung zeigt beispielhaft den schematischen Aufbau für eine spezielle Anwendung. Das Beispiel dient zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und eines Verfahrens, es beschränkt die Erfindung jedoch nicht auf diese hier skizzierte Veranschaulichung.

In dem Beispiel wird eine Anordnung der wesentlichen Aggregate für die Extraktion einer Asphaltprobe mit überkritischem Kohlendioxid dargestellt. Die Edelstahl-Druckbehälter A, B und C sowie die Gasvorratsflasche G sind über Druckleitungen miteinander verbunden. Zwischen den Aggregaten befinden sich Wärmetauscher W, die Aggregate selbst sind temperierbar. Die Arbeitsweise ist hier diskontinuierlich. Der Reaktor A hat ein Innenvolumen von 3 Liter. Die Beschallungszeit beträgt jeweils 2 Minuten. Der erste Lauf wird bei einem Druck von 150 bar und bei 50°C, jeder folgende bei um 50 bar erhöhtem Druck durchgeführt. Der Enddruck beträgt 650 bar.

Ventilstellungen (siehe Zeichnung) für die einzelnen Arbeitsschritte

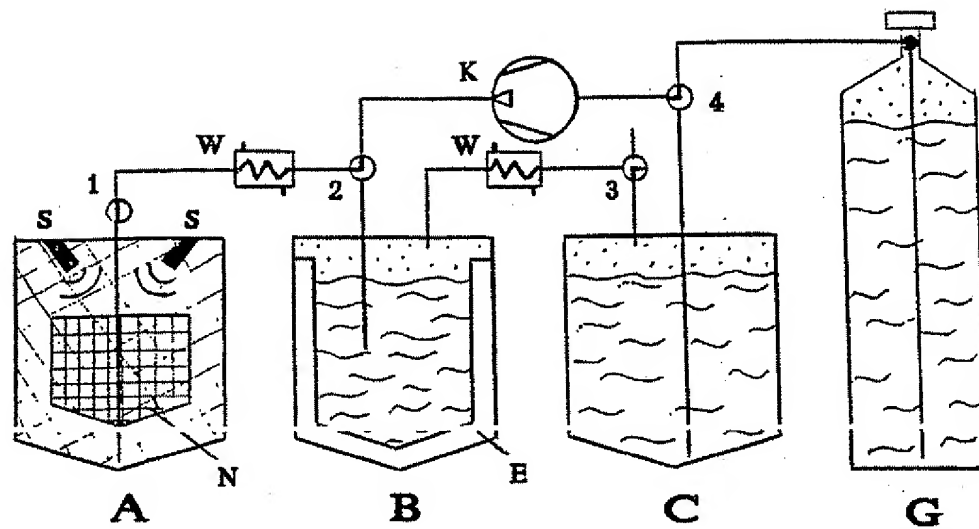
Ventil	1	2	3	4		
(1)	⊕	⊕	⊕	⊕	Füllen von A mit CO <sub>2</sub>	5
(2)	⊖	⊕	⊕	⊖	Extraktion unter Ultraschall	
(3)	⊕	⊖	⊕	⊖	1. Extrakt wird nach B geleitet, hier unterkritisch	10
(4)	⊖	⊕	⊖	⊖	Nach erneutem Füllen von A Kondensation in C	
(5)	⊖	⊕	⊕	⊖	Druckausgleich zur Entnahme des Extraktes	15

Durch entsprechende Ventilschaltung ist eine Rückspülung, z. B. zur Beseitigung von Verstopfungen, möglich.

## Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Extraktion von Feststoffen mit verdichteten Gasen in einem Überdruckreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor mit einem oder mehreren Ultraschallschwingern versehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor mit einem Siebeinsatz für das zu extrahierende Material versehen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine herausnehmbare Auffangvorrichtung im nachgeschalteten Anreicherungsbehälter installiert ist.
4. Verfahren zur Extraktion von Feststoffen mit unter- oder überkritischen verdichteten Gasen zur Anreicherung von in Feststoffen enthaltenen Bestandteilen oder zur Reinigung der Feststoffe von unerwünschten Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß das verdichtete Gas durch Ultraschallschwingungen bewegt wird.
5. Verfahren unter Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das verdichtete Gas im Reaktor im überkritischen Zustand befindet.
6. Verfahren unter Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das verdichtete Gas im Reaktor im unterkritischen Zustand befindet.
7. Verfahren unter Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fluide Phase im Kreisprozeß zurückgewonnen wird.
8. Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 1,
  - zur Anreicherung von löslichen Bestandteilen aus Feststoffen oder zur Reinigung unerwünschter löslicher Feststoffbestandteile,
  - zur Entfettung und Reinigung von Werkstoffen aus Metall, Stein, Keramiken, Glas, Kunststoffen und/oder Holz,
  - zur Fleckentfernung und Reinigung von Textilien,
  - zur Behandlung von Baustoffen,
  - zur Trennung organischer Stoffe vom Mineralstoffanteil in Asphalt,
  - zur Entfernung oder Gewinnung von löslichen Stoffen aus Holz,
  - zur Entfernung oder Gewinnung von löslichen Stoffen aus Lebensmitteln,
  - zur Entfernung oder Gewinnung von löslichen Stoffen aus Genußmitteln,
  - zur Entfernung oder Gewinnung von löslichen Stoffen aus Pflanzen, Pflanzenteilen oder Pflanzenprodukten,
  - zur Extraktion von Erdölprodukten oder
  - zur Extraktion von Arzneimitteln.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- |         |                   |
|---------|-------------------|
| 1,2,3,4 | Ventile           |
| A       | Extraktor         |
| B       | Konzentrator      |
| C       | Kondensator       |
| G       | Vorratsbehälter   |
| K       | Kompressor        |
| N       | Probennetz        |
| S       | Sonotroden        |
| E       | Einsatz (Sammler) |
| W       | Wärmetauscher     |

überkritisches CO<sub>2</sub>flüssiges CO<sub>2</sub>gasförmiges CO<sub>2</sub>